

XP-002413787

(C) WPI / Thomson

AN - 1987-311141 [44]

AP - JP19860063800 19860320

PR - JP19860063800 19860320

TI - Prepn. of sealing compsn. - by blending dispersing heat resistant inorganic fibre in specific medium, for sealing exhaust cleaners for engines etc.

IW - PREPARATION SEAL COMPOSITION BLEND DISPERSE HEAT RESISTANCE INORGANIC FIBRE SPECIFIC MEDIUM EXHAUST CLEAN ENGINE

IN - HANABUSA Y; KITAMURA Y; SUGIYAMA A

PA - (MITQ ) MITSUBISHI DENKI KK

- (NIRE-N) NIPPON REINZ CO LTD

PN - JP62220571 ✓ A 19870928 DW198744

PD - 1987-09-28

IC - C09K3/10; D01F9/08; F01N3/28

DC - G04

- Q51

AB - Prepn. comprises blending and dispersing, 100 pts.wt., heat resistant inorganic fibre with and in 10-400 pts.wt. of a medium which meets following equation:  $Y = \text{up to } 10 \log X + 2$  (where  $Y = \text{upto } 20$ ;  $X$  is dynamic viscosity c.St.; and  $Y$  is SP value).

- USE/ADVANTAGE :

Compsn. is used for sealing the exhaust gas cleaning device for various engines, esp. suitable for filling up the gap between ceramic honeycomb type catalyst carrier and its casing. Due to the use of the specified material as a dispersion medium for the fibre, the required amt. of medium for compounding can be reduced, fibres are distributed uniformly without getting short by processing, the flowability of the compsn. is sufficiently high making the filling operation easy and the heat resistance of the heat treated sealer is excellent.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-220571

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月28日

C 09 K 3/10  
// D 01 F 9/08  
F 01 N 3/28

N-2115-4H  
A-6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 充填用組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭61-63800

⑰ 出 願 昭61(1986)3月20日

⑱ 発 明 者	杉 山 明 正	尼崎市東向島西之町8番地 大日本電線株式会社内
⑱ 発 明 者	花 房 義 人	尼崎市東向島西之町8番地 大日本電線株式会社内
⑱ 発 明 者	北 村 嘉 彦	大和市深見西1丁目5番2号 日本ライント株式会社内
⑲ 出 願 人	三菱電線工業株式会社	尼崎市東向島西之町8番地
⑲ 出 願 人	日本ライント株式会社	大和市深見西1丁目5番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 藤 本 勉	

明細書

1. 発明の名称

充填用組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 耐熱性無機繊維と該耐熱性無機繊維100重量部あたり下式を満足する分散媒10～500重量部とを拡散混合することを特徴とする充填用組成物の製造方法、

$$Y \leq 10 \log X + 2 \quad (\text{ただし、} Y \leq 20)$$

(式中、Xは20℃における動粘度c.St.であり、YはSP値である)。

2. 分散媒が、0.05重量%以上の耐熱性灰分を生じるものである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 耐熱性無機繊維がセラミック繊維である特許請求の範囲第1項乃至2項のいずれかに記載の製造方法。

4. 耐熱性無機繊維と分散媒の他、膨張性充填剤をも加えて混合する特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の製造方法。

5. 膨張性充填剤がひる石である特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、たとえば、各種のエンジンの排気ガスを浄化する装置、殊に触媒担持セラミックハニカム(以下、セラミックハニカムと略称する)とそれを収容するケースとの間隙をシールする目的に好適な充填用組成物に関する。

従来の技術

セラミックハニカムとそれを収容するケースとの間隙の気密性を高めて排気ガスの浄化率を向上させることが斯界の課題となっている。米国3M社製のインターラムマット(商品名)は、この目的のために開発された物であって、ステンレス網からなる現用のメッシュより気密性よくシールすることができる長所を有する。

然しながら、該マットは常態において弾性を有するものではあるが、セラミックハニカムが外径のバラツキの大きいものであるために、アッシー

作業時におけるインターラムマットの圧縮力に大きなバラツキが生じ、しばしばインターラムマットの過大な圧縮によってセラミックハニカムが破損することがある。あるいは、インターラムマットにかかる過大な圧縮力が生じない場合でもアッシー過程におけるインターラムマットとセラミックハニカムとの微妙な相対運動によってセラミックハニカムに局部的に大きな力が加わって破損することがある。

インターラムマットの上記した欠点に鑑みて、前記した間隙に高温度において固化する常温で流動性の充填用組成物を充填することが特公昭59-47713号公報において提案されている。充填用組成物を使用する場合は、その流動変形性によりたとえセラミックハニカムの外径が変動しても、前記した破損の問題はなくなる。

#### 発明が解決しようとする問題点

ところで、上記の公報技術においては耐熱性無機繊維の分散媒として水または水とアルコールとの混合物を用いることが提案されているが、繊維

れて有機液体が焼失したとき、極めて機械的強度の弱い繊維堆積物しか残存しない問題がある。

#### 問題を解決するための手段

本発明は、充填用組成物の前記した長所を活かし、しかも可及的少量の有機液体を用いて耐熱性無機繊維を含む均一な充填用組成物を製造する方法を提供しようとするものである。

すなわち、本発明は、耐熱性無機繊維と該耐熱性無機繊維100重量部あたり下式を満足する分散媒10～500重量部とを拡散混合することを特徴とする充填用組成物の製造方法である。

$$Y \leq 10 \log X + 2 \quad (\text{ただし、} Y \leq 20) \\ \dots\dots (1)$$

式中、Xは20度における動粘度(単位は、c.St.)、YはSP値(Solubility Parameter)である。

#### 作用

拡散混合方法にて耐熱性無機繊維と上記した特定の粘度並びにSP値とを有する分散媒とを混合することにより、たとえ該分散媒の使用量が上記

が局部的に集合して均一に分散せず、このため得られた混合物は流動性が悪くてセラミックハニカムとケースの間隙のようにミリメートルオーダーの狭隘な空間に十分に充填することが困難となる問題がある。

これに対して、本発明者らは特定の粘度並びにSP値を有する有機液体を用いると、耐熱性無機繊維を均一に分散させることができることを見出した。しかしながら、充填用組成物として耐熱性無機繊維と上記の有機液体とからなるものを用いる場合には、アッシー作業のあと充填組成物中の有機液体を加熱燃焼または蒸発にて除去する必要がある、有機液体の使用量が多い程上記の除去に要する経費も大となる。一方、経費節減のために有機液体の使用量を少なくすると、一般に耐熱性無機繊維と有機液体との均一な組成物が得難く、また大きな剪断力を付与する長時間の混合によっては、たとえ均一混合が達成されても耐熱性無機繊維の切断、微細化により得られた組成物は、エンジンの到達温度(400～900℃)に加熱さ

した通りの少量であっても、耐熱性無機繊維の切断が実際上問題とならない状態にて均一な混合物を得ることができる。

更に、本発明の方法で得た組成物は、流動性が良好であるのでアッシー作業が頗る容易となる大きな利点がある。また本発明で得られる組成物はエンジンの實際動時の上記した高温度において焼失あるいは蒸発し、耐熱性無機繊維の堆積物を残存させるので、耐熱性無機繊維の堆積物を用いて間隙を充填した場合と同様の耐熱シールが実現することとなる。

本発明に於いて用いる耐熱性無機繊維としては平均太さが0.1～50μmであって平均長さが少なくとも1mmのたとえば、セラミック繊維、石棉、岩綿、カーボン繊維あるいはその他の繊維が挙げられるが、就中、一般に均一分散の困難なセラミック繊維が特に良好な分散性を示すので本発明において好適に用いられる。

本発明に於いて用いる分散媒は前記の式を満足するものであることが必要である。前記の式を満

足しないものは耐熱性無機繊維を良好に分散させない。

本発明に於いて用いる分散媒のうち、好ましいものは次式を満足するものである。

$$Y \leq 8 \log X + 2 \quad (\text{ただし、} X \leq 50000)$$

..... (2)

好ましい分散媒の例を挙げると灯油、軽油、トランス油、ケーブル油などの石油製品類、シリコン油、ポリブテン、ジオクチルフタレート、トリオクチルトリメリテート、グリセリン、チオコール、チタンカップリング剤、シランカップリング剤などのカップリング剤類である。

なお分散媒のSP値は、「接着の化学と実際」(貴慶雲著、第21～32ページ、高分子化学刊行会(東京)、昭和37年)に記載された実測法または分子構造からの推定方法にて求めた値である。

分散媒として、0.05重量%以上の耐熱性灰分を生じるものは、特に好ましい。その理由は、上記の分散媒はエンジンの実稼動時の上記の高温

果を期待する場合には、分散媒における耐熱性灰分の生成量を0.05重量%以上とすることが好ましい。その理由は、0.05重量%未満であると耐熱性無機繊維の結合力に乏しくてまとまりのよい無機繊維堆積物が形成され難いためである。なお、耐熱性灰分の生成量が過大となると、結合力が過大となって弾力性に乏しい剛直な無機繊維の固化物が形成される傾向にある。従って、分散媒としては耐熱性灰分の生成量が0.1～2.0重量%、特に0.1～5重量%のものが好ましい。

分散媒の耐熱性灰分の生成量は、分散媒を大気中又は窒素雰囲気中、800℃で15分間加熱したときに生じる灰分量として定義される。

前記した金属元素を含有する有機液体の例をあげると、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤のようなカップリング剤類、各種のキレート化合物類、有機酸の金属塩類、シリコン油類などである。これらの金属元素含有有機液体の多くのものは単独で前記した式(1)または式(2)を満足する。なお

度において焼失すると耐熱性の灰分を残存し、この灰分が耐熱性無機繊維同士を結合させてまとまりの良好な該繊維の堆積物が形成されることとなる。従って、あたかもかかる堆積物を用いて間隙を充填した場合と同様の耐熱シールが実現する。

上記にいう耐熱性灰分とは、エンジンの稼動時に前記耐熱性無機繊維が遭遇する温度、たとえば500～900℃においても溶融や容易に気散しないものをいう。多くの金属元素の酸化物がこの条件に合致し、また金属元素の炭化物、窒化物、あるいはその他の無機化合物などにおいても該条件に合致するものが多数存在する。かかる耐熱性灰分を生ぜしめる金属元素の例を示すとSi、Al、Ti、Hg、Zr、Sb、Ba、Cd、Co、Cu、Fe、Pb、Th、Ca、Znなどがあげられる。従って、上記分散媒としては、かかる金属元素を分子中に含む有機液体の単独物、あるいは該金属元素を分子中に多量に含む有機液体と金属元素を分子中に含まない有機液体との混合物などが用いられる。

本発明において、耐熱性灰分による上記した効

使用しようとする金属元素含有有機液体が式

(1)または式(2)を満足しない場合には、金属元素を含有せず、かつ式(1)または式(2)を満足する有機液体、たとえば灯油、軽油、トランス油、ケーブル油のような石油製品類、ジオクチルフタレート、トリオクチルトリメリテートのようなエステル系可塑剤類、ポリブテン、アタクチックポリプロピレン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマのような合成炭化水素油類、グリセリン、チオコールなどの一種又は二種以上との混合物として用いるとよい。カップリング剤、特にチタンカップリング剤と合成炭化水素油類、特にポリブテンとの混合物が好ましく用いられる。

分散媒の使用量は、耐熱性無機繊維100重量部あたり10～500重量部である。分散媒の使用量が10重量部より少ないと、たとえ本発明の方法によって混合しても一体にまとまった組成物を得難く、一方500重量部より多く用いると、アッシー作業のあとの加熱燃焼または蒸発にて除去するに要する経費が大となる。従って分散媒の

使用量は、耐熱性無機繊維100重量部あたり好ましくは30～300重量部、特に50～200重量部である。

本発明に於いては耐熱性無機繊維のほかに各種の膨張性充填剤、結合剤、骨材などを上記無機繊維と一緒に分散させてもよい。

膨張性充填剤としては、たとえば、ひる石、膨張性雲母、真珠石などの層状物質、および水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和物が挙げられる。これらの膨張性充填剤の一種又は二種以上を、耐熱性無機繊維100重量部あたり2～500重量部、特に10～300重量部用いるとよい。膨張性充填剤を配合することにより、本発明の充填用組成物が加熱されて分散媒が除去されても膨張性充填剤の熱膨張により充填物の体積収縮が補償される。

結合剤としてはベントナイト、モンモリロナイト、カオリナイト、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、塩基性乳酸アルミニウムなどの無機結合剤、各種合成ゴムラテックスなどの有機結合

剤があり、それらの一方又は両方を耐熱性無機繊維100重量部あたり1～200（ゴムラテックス使用の場合はラテックス中の固形分の重量に基づく。）、特に5～100重量部用いるとよい。結合剤を配合した場合、分散媒が高温度で除去されたのち耐熱性無機繊維同士が結合した固形状又は弾力性のあるマット状物が生成する。

骨材としては、前記した膨張性充填剤、たとえばひる石、膨張性雲母、真珠石などの層状物質をすでに加熱膨張させてなりかつ平均粒径が0.5～10 $\mu$ m、特に1～5 $\mu$ m程度であるものが用いられる。骨材の使用量は、耐熱性無機繊維100重量部あたり1～300重量部、特に10～100重量部である。

本発明においては、上記した耐熱性無機繊維と分散媒とを拡散混合方法により混合する。該拡散混合方法とは、攪拌羽根の高速回転による高速剪断や二本ロールなどによる高力剪断などを作用させることなく、混合すべき2種以上の成分の集合物を加速しその運動方向や速度に変化を与えてラ

ンダムに飛散させて混合する方法である。たとえば、ゴム袋中に混合すべき2種以上の成分の集合物を投入し、ゴム袋の局部または全体を繰り返し圧縮・解放することにより達成される。拡散混合を行うことのできる市販混合機としては、たとえば千代田技研工業社製のオムニミキサーを例示することができる。

拡散混合方法の例をオムニミキサーを用いた場合について説明すると、該ミキサーのゴムボール中に所定量の耐熱性無機繊維および分散媒を、あるいは必要に応じて更に上記のその他の成分をも必要量投入し、ゴムボールの底面に設置した揺動盤を揺動させる。混合物中に空気の混入を好まない場合には、ゴムボール中を真空とすると良い。混合すべき分散媒は、所定量を一時に投入しても良いが、分散媒の使用量が少ない場合、たとえば耐熱性無機繊維100重量部あたり50重量部以下の場合には、その他の成分を混合しつつ分散媒のみをできる限り少量ずつ分割投入すると良い。少量ずつの分割投入方法としてスプレーによる添

加はその一例である。

#### 効果

前記した通り、拡散混合方法にて耐熱性無機繊維と上記した特定の粘度並びにSP値とを有する分散媒とを混合することにより、たとえ該分散媒の使用量が上記した通りの少量であっても、耐熱性無機繊維の切断が実際上問題とならない状態にて均一な混合物を得ることができる。しかもこの混合方法で得た組成物は、流動性が良好であるのでアッシー作業が容易である。含有分散媒の量を少なくすることができるということは、分散媒の焼失や蒸発除去に要する経費が少なくてすむことを意味する。また、分散媒のかかる除去後は、耐熱性無機繊維の堆積物を残存させるので、耐熱性無機繊維の堆積物を用いて間隙を充填した場合と同様の耐熱シールが実現することとなる。

#### 実施例

以下、実施例および比較例により本発明を一層詳細に説明する。

##### 実施例 1

セラミック繊維（イビウール、チップバルク  
CF-M1-10）100重量部、分散媒として  
のチタンカップリング剤（20℃の動粘度90c.  
st.、SP値9.4、耐熱性灰分7.7重量%）  
40重量部、ポリブテン（20℃の動粘度800  
c.st.、SP値7.5）160重量部、ひる石（  
平均粒径0.6 $\mu$ m）100重量部、膨張ひる石（  
平均粒径0.5 $\mu$ m）40重量部、およびベントナ  
イト30重量部とからなる組成比の成分集合物合  
計9.4kgを千代田技研工業社製のオムニミキ  
サーOM-30を用いて撹動盤の回転速度300  
rpmにて20分間混合したところ、極めて均一  
なペースト状の混合物が得られた。

なお上記分散媒の耐熱性灰分含有量は、試料を  
800℃の電気炉中で15分間加熱燃焼させた後  
に残存する灰分を定量することにより求めた。

#### 比較例1

実施例1で用いた成分集合物と同じもの940  
gを2Lのビーカーに投入しガラス棒にて60分間  
良く攪拌した。この攪拌によりペースト状に凝ま

行った。この結果、滑らかさにおいては実施例1  
で得られた物よりかなり劣っていたが、一樣にま  
とまった混合物が得られた。

#### 実施例5

実施例4においては、ポリブテンはその全量を  
予め集合物中に投入して混合したが、本実施例に  
おいてはその他の成分集合物を混合している間に  
8分間を要してスプレーイングにより添加し、全  
量添加後更に20分間混合を続けた。この結果、  
実施例4より滑らかさの優れたペースト状の混合  
物が得られた。

#### 比較例2

実施例4で用いた集合物を比較例1と同様の混  
合方法により混合し、ほぼ一樣な混合物が得られ  
たが、滑らかさにおいて実施例4、実施例5で得  
られたものより劣っていた。

った混合物は得られたものの、実施例1で得た混  
合物と比較して、混合の均一性やペーストの滑ら  
かさなどの点においてかなり劣っていた。

#### 実施例2

チタンカップリング剤、並びにポリブテンの配  
合比をそれぞれ20重量部、130重量部とした  
点においてのみ実施例1と異なる混合を行った。  
この結果、実施例1とほぼ同様の均一なペースト  
状の混合物が得られた。

#### 実施例3

チタンカップリング剤、並びにポリブテンの配  
合比をそれぞれ10重量部、90重量部とした点  
においてのみ実施例1と異なる混合を行った。こ  
の結果、実施例1とほぼ同様の均一なペースト状  
の混合物が得られた。

#### 実施例4

分散媒として、ポリブテン（20℃の動粘度  
48c.st.、SP値6.8）のみを用い、且つこ  
れをセラミック繊維100重量部あたり70重量  
部用いた点においてのみ実施例1と異なる混合を

特許出願人 大日日本電線株式会社  
特許出願人 日本ラインツ株式会社  
代理人 藤本 勉